جامعة المثنى كلية العلوم قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية

للمرحلة الاولى

2015

اعداد م.م. حيدر شنشول محمد

المحاضرة الخامسة

يوجد عدة تعاريف للحموض والقواعد سأذكرها حسب التسلسل التاريخي.

Arrhenius Concept مبدأ أرهينيوس

a) acid = produce hydrogen ions in aqueous solution

يعطي أيون الهيدروجين (H^+) بالمحاليل المائية

Example:

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H^+ + Cl^-$$

b) Base = produce hydroxide ions in aqueous solution

يعطي أيون الهيدروكسيد (OH^-) بالمحاليل المائية

Example:

$$NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$$

❖ نلاحظ أن تعريف أرهينيوس كان مبسطاً ويقتصر على الأحماض والقواعد القوية فقط.

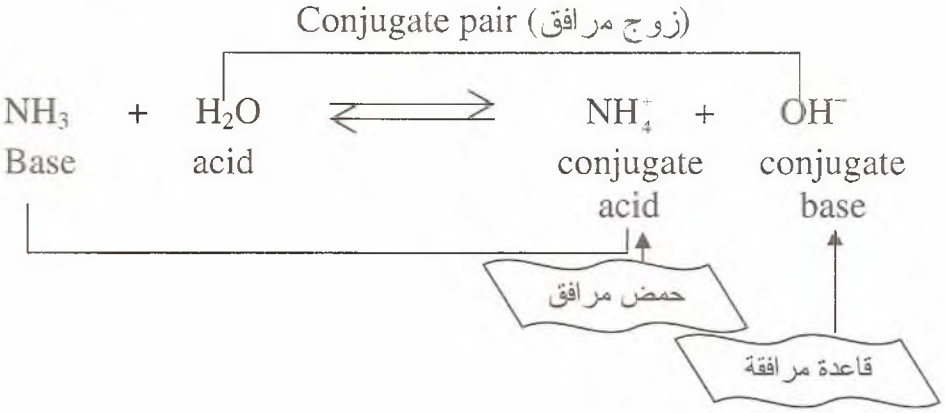
Bronsted – Lowry Model نموذج برونستد ولوري

Acid = proton (H^+) donor مانح البورتون

Base = proton (H^+) acceptor مستقبل البروتون

❖ ويكون هذا التعريف أشمل وأوضح، ومع أنه لا يشمل كل الحموض والقواعد ولكنه سيكون أساس دراستنا بهذه الوحدة.

Example:



❖ دائماً الحمض (acid) يعطي قاعدة مرافقة (conjugate base) والقاعدة (base) تعطي حمض مرافق (conjugate acid).

❖ للتحويل من حمض إلى قاعدة مرافقة فإننا نزيل (H) واحدة ونقص الشحنة بمقدار واحد.

Acids	Conjugate Bases
H_2O	OH^-
NH_4^+	NH_3
HPO_4^{-2}	PO_4^{-3}
HSO_4^-	SO_4^{-2}
NH_3	NH_2^-

❖ والتحويل من قاعدة إلى حمض مرافق نضيف (H) واحدة ونزيد الشحنة بمقدار واحد.

Bases	Conjugate Acids
H_2O	H_3O^+
$H_2PO_4^{-1}$	H_3PO_4
CN^-	HCN
NH_3	NH_4^+
SO_4^{-2}	HSO_4^{-1}

❖ كلما ازدادت قوة الحمض (acid) قلت قوة قاعدته المرافقة (conjugate base) من حيث القاعدية، والعكس صحيح.

Example:

$$HNO_3 > HCl > HF > HNO_2 > HCN > H_2O$$

Acidity ↑ ←

$$NO_3^- < Cl^- < F^- < NO_2^- < CN^- < OH^-$$

→ Basicity ↑

هي الحالة التي تكون فيها تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة مع الوقت.

The state where the concentrations of all reactants and products remain constant with time.

وهذا لا يعني أن التفاعل قد توقف، التفاعل يبقى مستمر، لكن سرعة التفاعل الأمامي (Forward reaction) تكون مساوية لسرعة التفاعل العكسي (Reverse reaction) لكننا لا نشعر بأي تغيير على حالة التفاعل.

Example:

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)}$$

The equilibrium constant ثابت الاتزان

$$K = \frac{\text{concentrations of Products}}{\text{concentration of Reactants}}$$

تراكيز المتفاعلات

تراكيز النواتج

K = equilibrium constant ثابت الاتزان

لو أخذنا التفاعل العام التالي:

$$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$$

$$\Rightarrow K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

❋ يدخل في تعبير ثابت الاتزان المواد الغازية (g) والمحاليل (aq) فقط.

Example:

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)}$$

$$K = \frac{[NH3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$$

Example:

Write the equilibrium expression for the following reaction:

$$4NH_{3(g)} + 7O_{2(g)} \leftrightarrows 4NO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

Example:

أكتب تعبير ثابت الاتزان للتفاعل التالي:

$$4NH_{3(g)} + 7O_{2(g)} \leftrightarrows 4NO_{2(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

Solution:

$$K = \frac{[NO_2]^4[H_2O]^6}{[NH_3]^4[O_2]^7}$$

Example:

a) $PCl_{5(s)} \leftrightarrows PCl_{3(l)} + Cl_{2(g)}$

$$K = [Cl_2]$$

b) $CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)} \leftrightarrows CuSO_{4(s)} + 5H_2O_{(g)}$

$$K = [H_2O]^5$$

c) $2H_2O_{(l)} \leftrightarrows 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$

$$K = [H_2]^2[O_2]$$

d) $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrows CaCO_{3(s)}$

$$K = \frac{1}{[CO_2]}$$

Example:

At high temperatures, elemental nitrogen and oxygen react with each other to form nitrogen monoxide:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrows 2NO_{(g)}$$

Suppose the system is analyzed at a particular temperature, and the equilibrium concentrations are found to be $[N_2]$ = 0.041 M, $[O_2]$ = 0.0078 M, and [NO] = 4.7×10^{-4} M. Calculate the value of K for the reaction.

عند درجة حرارة مرتفعة فإن جزيئات النيتروجين والأوكسجين تتفاعل معاً مكونة أكسيد النيتروجين حسب التفاعل التالي:

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} \leftrightarrows 2NO_{(g)}$$

تم تحليل النظام عند درجة حرارة معينة ووجدت التراكيز عند الاتزان كالتالي:

$[NO] = 4.7\times10^{-4}$ M, $[O_2]$ = 0.0078 M, $[N_2]$ = 0.041 M

احسب قيمة K لهذا التفاعل؟

Solution:

بما أن السؤال قد ذكر بأننا في وضع الاتزان فإننا نستطيع التعويض مباشرة بالقانون:

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

$$K = \frac{(4.7\times10^{-4})^2}{(0.041)(0.0078)} = 6.91\times10^{-4}$$

❋ لا توجد لـ K وحدة في هذا السؤال لأن الوحدات ألغيت بعضها البعض.

$$\frac{M^2}{M.M} = \text{unitless}$$

❋ دائماً وحدة K تعتمد على القانون وليست ثابتة.

****

❋ إذا كان لدينا التفاعل العام التالي:

$aA + bB \leftrightarrows cC + dD \qquad K = x$

❋ إذا قمنا بعكس المعادلة فإننا نعكس قيمة K

$cC + dD \leftrightarrows aA + bB \qquad K = (x)^{-1} = \frac{1}{x}$

❋ إذا قمنا بضرب المعادلة بعدد فإننا نرفع K لنفس العدد

$maA + mbB \leftrightarrows mcC + mdD \qquad K = (x)^{m}$

Example:

$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)} \qquad K = 3.8\times10^{4}$

Calculate (K) for these reactions:

a) $2NH_{3(g)} \leftrightarrows N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \qquad K = ??$

b) $\frac{1}{2}N_{(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \leftrightarrows NH_{3(g)} \qquad K = ??$

Solution:

a) بما أننا عكسنا التفاعل الأساسي:

$$\Rightarrow K_1 = (K)^{-1} = \frac{1}{K} = \frac{1}{3.8\times10^{4}} = 2.6\times10^{-5}$$

b) بما أننا ضربنا التفاعل الأساسي بـ $\frac{1}{2}$

$$\Rightarrow K_2 = (K)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{K} = \sqrt{3.8\times10^{4}} = 1.9\times10^{2}$$

Example:

At a given temperature, $K = 1.3\times10^{-2}$ for the reaction

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrows 2NH_{3(g)}$$

Calculate values of K for the following reactions at this temperature.

a. $\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \leftrightarrows NH_{3(g)}$

b. $2NH_{3(g)} \leftrightarrows N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$

c. $NH_{3(g)} \leftrightarrows \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$

d. $2N_{2(g)} + 6H_{2(g)} \leftrightarrows 4NH_{3(g)}$

Solution:

a) $K_1 = (K)^{\frac{1}{2}} = (1.3\times10^{-2})^{\frac{1}{2}} = 0.114$

b) $K_2 = (K)^{-1} = (1.3\times10^{-2})^{-1} = \frac{1}{1.3\times10^{-2}} = 76.92$

مهم

c) $K_3 = (K)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{K}} = \frac{1}{\sqrt{1.3\times10^{-2}}} = 8.77$

d) $K_4 = (K)^{2} = (1.3\times10^{-2})^{2} = 1.69\times10^{-4}$

أنواع ثوابت الاتزان الواقعة في الكيمياء التحليلية

Types of Equilibrium constants Encountered in analytical chemistry

عزيزي الطالب مرّ معنا العديد من ثوابت الاتزان عند دراستنا لكيمياء (102) لذلك سوف أذكرها في الجدول التالي بشكل مختصر للتذكير بها ثم سأشرح كل واحدة منها بالتفصيل

TABLE 9-2

Equilibria and Equilibrium Constants Important in Analytical Chemistry

Type of Equilibrium	Name and Symbol of Equilibrium Constant	Typical Example	Equilibrium-Constant Expression
Dissociation of water	Ion-product constant, K_w	$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$K_w = [H_3O^+][OH^-]$
Heterogeneous equilibrium between a slightly soluble substance and its ions in a saturated solution	Solubility product, K_{sp}	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$
Dissociation of a weak acid or base	Dissociation constant, K_a or K_b	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	$K_a = \dfrac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$
		$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$	$K_b = \dfrac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$
Formation of a complex ion	Formation constant, β_n	$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$	$\beta_4 = \dfrac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$
Oxidation/reduction equilibrium	K_{redox}	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	$K_{redox} = \dfrac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$
Distribution equilibrium for a solute between immiscible solvents	K_D	$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org)$	$K_D = \dfrac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$

Water as an Acid and Base الماء كحمض وقاعدة

❋ يمكن الماء أن يتفاعل كحمض أو كقاعدة لذلك نطلق عليه اسم (amphoteric substance).

$$H_2O + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$$

❋ ويمكن لمواد أخرى أن تكـون (AMPHOTERIC) مثـل الأمونيـا (NH_3).

$$NH_3 + NH_3 \leftrightarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

❋ ومن هذا التفاعل للماء

$$2H_2O_{(l)} \leftrightarrows H_3O^+_{(oq)} + OH^-_{(oq)}$$

تم التوصل إلى هذا القانون:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

حفظ

K_w = Dissociation constant for water

ثابت تفكك الماء ويمتلك قيمة (1×10^{-14}) عند درجة حرارة 25 °C.

أيون الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ = hydronium ion وهو نفسه $[H^+]$.

أيون الهيدروكسيد $[OH^-]$ = Hydroxide ion.

❋ إذاً من خلال هذا القانون نـستطيع إيجـاد $[H_3O^+]$ أو $[OH^-]$ بدلالـة الآخر.

Example:

Calculate the $[OH^-]$ and $[H^+]$ of each of the following solutions at 25 °C.

a) $[H^+] = 3.2\times10^{-5}$ M b) $[OH^-] = 4.67\times10^{-8}$ M

Solution:

a) $K_w = [H^+]\ [OH^-]$

$1\times10^{-14} = (3.2\times10^{-5})\ [OH^-]$

$\Rightarrow [OH^-] = 3.125\times10^{-10}$ M.

b) $1\times10^{-14} = [H^+]\ [4.67\times10^{-8}]$

$\Rightarrow [H^+] = 2.14\times10^{-7}$ M

The (P) Functions

اقتران الـ P

$$Px = -\log x$$

نستخدم (P-function) لتسهيل التعامل مع الأرقام.

مثلاً: استيعاب وفهم (4) أسهل بكثير من (1×10^{-4}).

3) $PH = -\log [H^+]$

4) $POH = -\log [OH^-]$

Example:

1) $[H+] = 2.16 \times 10^{-4}$ M

$\Rightarrow PH = -\log (2.16 \times 10^{-4}) = 3.67$

2) $[OH^-] = 5.34 \times 10^{-7}$

$\Rightarrow POH = -\log (5.34 \times 10^{-7}) = 6.27$

* ونستطيع عمل عكس العملية السابقة بحساب (x) من (Px) كالتالي:

$$x = \text{anti log}\,(-Px)$$

على الحاسبة

Shift + log

Example:

1) PH = 8.67

$\Rightarrow [H^+]$ = anti log (-8.67) = 2.14×10^{-9} M

2) POH = 3.42

$\Rightarrow [OH^-]$ = anti log (-3.42) = 3.8×10^{-4}

$14 = PH + POH$

بهذا القانون نستطيع إيجاد PH من POH والعكس صحيح.

$$PH \rightleftharpoons POH$$

Example:

Calculate PH and POH for:

a) 2.66×10^{-4} M $\quad [H^+]$

b) 5.86×10^{-8} M $\quad [OH^-]$

Solution:

a) $PH = -\log [H^+]$

$= -\log (2.66 \times 10^{-4}) = 3.58$

$\Rightarrow 14 = PH + POH$

$14 = 3.58 + POH \Rightarrow POH = 10.42$

b) $POH = -\log [OH^-]$

$= -\log (5.86 \times 10^{-8}) = 7.23$

$\Rightarrow 14 = PH + POH$

$14 = PH + 7.23 \Rightarrow PH = 6.77$

PH scale:

تتراوح قيم PH من 1 ← 14

ونستطيع تقسيمها إلى ثلاثة أقسام.

a) PH < 7 ⇒ acidic (حامضي)

b) PH = 7 ⇒ neutral (متعادل)

c) PH > 7 ⇒ basic (قاعدي)

Example:

The PH of a sample of human blood was measured to be 7.41 at 25°C. Calculate POH, $[H^+]$, and $[OH^-]$ for the sample.

يتم قياس PH لعينة من الدم البشري وكانت تساوي 7.41 عند درجة حرارة 25°C، احسب POH، $[H^+]$، $[OH^-]$ لهذه العينة.

Solution:

1) 14 = PH + POH
   14 = 7.41 + POH ⇒ POH = 6.59
2) [H+] = anti log – PH
   = anti log – 7.41 = 3.89×10^{-8} M
3) [OH–] = anti log – POH
   = anti log – 6.59 = 2.57×10^{-7} M

أو توجد طريقة أخرى للحل.

$K_w = [H^+]\ [OH^-]$

$1 \times 10^{-14} = (3.89 \times 10^{-8})\ [OH^-]$

$\Rightarrow [OH^-] = 2.57 \times 10^{-7}$ M